

## **Graft-modified linear low-density polyethylenes, process for their preparation and the application thereof**

Patent Number: ☐ US5021510  
Publication date: 1991-06-04  
Inventor(s): VROOMANS HUBERTUS J (NL)  
Applicant(s): STAMICARBON (NL)  
Requested Patent: ☐ EP0286734, B1  
Application Number: US19890418754 19891005  
Priority Number(s): EP19870200680 19870411  
IPC Classification: B32B27/08; C08F255/02; C08L59/00; C08L67/00  
EC Classification: C08F255/02, C09J151/06  
Equivalents: CN1018458B, CN88102228, DE3783031D, ☐ JP64000110

### **Abstract**

The invention relates to graft-modified linear polyethylene with low density (<940 kg/dm<sup>3</sup>) (LLDPE), and in particular with very low density (density<915 kg/dm<sup>3</sup>), (VLDPE) grafted particularly with styrene/maleic anhydride. These polyethylenes are very good impact modifiers with a high UV resistance and a high degree of toughness and do not cause discolouration of the polyamides and polyesters modified with them. They can be prepared in a simple and economically efficient manner with a high degree of conversion. These polyethylenes are also highly suited as impact modifiers, adhesives or adhesive layers, heat-seal layers, bonding layers in composite films, compatibility enhancement agents as well as bonding promoters, or as components of such agents or layers. Graft-modified polyethylene can be prepared by converting a linear low-density polyethylene with the grafting material at a temperature higher than 110 DEG C. under the influence of shearing forces using radical catalysts and optionally anti-oxidants, in which process the grafting material may be used in the presence of a solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 286 734 B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **09.12.92**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 255/02, C09J 151/06,**  
///(C08F255/02,22:06,212:08)

②① Anmeldenummer: **87200680.4**

②② Anmeldetag: **11.04.87**

⑤④ **Gepfropfte lineare Polyethylene mit geringer Dichte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendungen.**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.10.88 Patentblatt 88/42**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**09.12.92 Patentblatt 92/50**

⑤④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 268 985**  
**FR-A- 1 322 448**  
**US-A- 4 440 911**

⑦③ Patentinhaber: **DSM N.V.**  
**Het Overloon 1**  
**NL-6411 TE Heerlen(NL)**

⑦② Erfinder: **Vroomans, Hubertus Johannes**  
**Spaanse Singel 18**  
**NL-6191 GK Beek (L)(NL)**

**EP 0 286 734 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 286 734 B1****Beschreibung**

Die Erfindung betrifft neue gepfropfte lineare Polyethylene mit einer Dichte unter  $940 \text{ kg/m}^3$ , ausgenommen Ethylen- $\alpha$ -Olefin- und Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Dien-Kautschuke, ferner Verfahren zu ihrer Herstellung und die

5 Verwendung dieser Polyethylene.

Aus der DE-A-2 108 749 sind Polymere, die freie Carboxylgruppen enthalten, insbesondere lineare Polyethylene mit hoher Dichte ( $d > 940 \text{ kg/m}^3$ , HDPE) und verzweigte Polyethylene mit niedriger Dichte ( $d < 940 \text{ kg/m}^3$ , LDPE) bekannt. Diese Polymere eignen sich nicht als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für Kunststoffe.

10 US-A-4440911 betrifft ein lineares Polyethylen mit niedriger Dichte das nur mit carboxylgruppenhaltigen Verbindungen modifiziert ist. Wenn dieses modifizierte Polyethylen aber mehr als 3 gew.% Carboxylgruppen enthält wird die Adhäsion nicht weiter verbessert. Ausserdem tritt dann auch Verfärbung ein.

In das nicht vorveröffentlichte Dokument EP-A-268985 wird ein modifizierter EPDM- oder EPM-Kautschuk beschrieben.

15 Die bisher bekannten Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für Kunststoffe, wie mit Acrylsäure modifiziertes Polyethylen, mit Maleinsäureanhydrid modifizierter EPDM-Kautschuk, Copolymere aus Acrylsäure und Acrylsäureestern und Ethylen und Terpolymere aus Ethylen, Acrylsäureestern und Maleinsäureanhydrid, sind mit dem Nachteil behaftet, dass sie eine Verfärbung der modifizierten Polyamide und Polyester bedingen, aufwendig herzustellen sind, wobei relativ niedrige Umsätze erreichbar sind, und bezüglich ihrer

20 schlagfestigkeitsmodifizierenden Wirkung noch verbesserungswürdig sind.

Gepfropftes Polybutadien hat den Nachteil, nicht genügend UV-beständig zu sein, während Polymere auf Acrylatbasis (z.B. Methylmethacrylatpolymer) schon bei relativ hohen Temperaturen spröde werden.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, neue Verbindungen zu schaffen, welche in sich die Vorteile und Verwendungsmöglichkeiten der aus der DE-A-2 108 749 bekannten Polymeren mit der Einsatzmöglich-  
25 keit als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für Kunststoff ohne die obengenannten Nachteile in sich vereinigen und eine gute UV-Beständigkeit sowie eine hohe Zähigkeit auch bei niedrigen Temperaturen besitzen.

Diese Aufgabe wird durch gepfropfte lineare Polyethylene mit einer Dichte unter  $940 \text{ kg/m}^3$  (LLDPE), ausgenommen Ethylen- $\alpha$ -Olefin- und Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Dien-Kautschuke, die mit einer oder mehreren carboxylgruppenhaltigen Verbindungen und einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen gepfropft  
30 sind, gelöst.

Die Erfindung beruht auf der Feststellung, dass gepfropfte lineare Polyethylene mit niedriger Dichte in überraschender Weise besonders günstige Eigenschaften haben und sowohl sehr gute Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für beispielsweise Polyamid, Polycarbonat, Polyacetate, vinylaromatische Polymere und  
35 Polyester sind, als auch eine sehr gute UV-Beständigkeit und hohe Zähigkeit aufweisen und keine Verfärbungen bedingen, wobei sie ausserdem in hervorragender Weise geeignet sind als Klebemittel oder Klebschichten, als Haftsichten in Mehrschichtfolien, als Heissriegelschichten, als verträglich machende Mittel für polare und apolare Kunststoffe, die gegebenenfalls mit mineralischen Füllstoffen gefüllt sind, wobei sie sich ausserdem für einen Einsatz in Mischungen mit anderen Polymeren, insbesondere  
40 Polyolefinhomo- und -copolymeren (wie beispielsweise Polypropylen, EPDM-Kautschuk, verschiedene Polyethylene etc.) eignen. Dabei können sie in einfacher Weise zur Erzielung der jeweils gewünschten Eigenschaften massgeschneidert hergestellt werden.

Vorzugsweise sind die gepfropften linearen Polyethylene mit niedriger Dichte gemäss der Erfindung mit herkömmlichen carboxylgruppenhaltigen Pfropfungsmaterialien für Polyethylene gepfropft, wie beispielsweise  
45 Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Crotonsäure, Endo-cis-bicyclo(2,2,1)hepto-5-en-2,3-dicarbonsäure und Bicyclo(2,2,1)hepto-2-en-5,6-dicarbonsäure, den Derivaten dieser Säuren, wie ihren Säurehalogeniden, Amiden, Imiden, Anhydriden, Estern und Salzen. Beispiele für diese Derivate sind Malenylchlorid, Maleimid, Acrylamid, Methacrylamid, Glycidylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Bicyclo(2,2,1)hepto-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid, Monomethylmaleat, Dimethylmaleat, Glycidylmaleat, Dimethylfumarat, Diethylitaconat, Dimethylcitraconat, Dimethylbicyclo(2,2,1)hepto-2-en-5,6-dicarboxylat, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat, Natriumacrylat, Natriummethacrylat, Kaliummethacrylat, Dinatriummaleat, Dikaliummaleat, Mononatriummaleat, Dinatriumfumarat, Dilithiumitaconat, Diammoniumcitraconat, Dinatrium-bicyclo(2,2,1)hepto-2-en-5,6-dicarboxylat, 4-Methylcyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 1,2,3,4,5,8,9,10-Octahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Bicyclo(2,2,2)oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäure-2,3,5,6-dianhydrid, Bicyclo(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Methylbicyclo(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarbonsäure sowie 7-Oxabicyclo(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid. Auch Mischungen aus diesen Substanzen können verwendet  
55 werden.

**EP 0 286 734 B1**

Die zum Pfropfen von linearen Polyethylenen mit niedriger Dichte verwendete(n) vinylaromatische(n) Verbindung(en) sind beispielsweise Styrol, substituierte Styrole, wie R-Styrol, wobei R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht. Auch Mischungen dieser vinylaromatischen Monomere können verwendet werden.

- 5 Das Molverhältnis des vinylaromatischen Monomers zu der carboxylgruppenhaltigen Verbindung beträgt vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 5, und insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2.

Insbesondere haben sich lineare Polyethylene mit niedriger Dichte, die mit einer Mischung von Styrol und Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise im Molverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2 gepfropft sind, als besonders vorteilhafte Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für Polymere erwiesen.

- 10 Besonders herausragende Ergebnisse werden unter Einsatz von gepfropften Polyethylenen mit sehr geringer Dichte (Dichte  $\leq 910 \text{ kg/m}^3$ ) (VLDPE) und insbesondere mit einer Dichte  $\leq 900 \text{ kg/m}^3$  (ULDPE), erzielt. Die Dichte liegt im allgemeinen nicht unter  $870 \text{ kg/m}^3$ , insbesondere nicht unter  $880 \text{ kg/m}^3$ . Vorzugsweise sind die zur Aufpfropfung in Frage kommenden linearen Polyethylene Copolymere von Ethylen und einem oder mehreren  $\alpha$ -Olefinen mit 3 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 5 bis 12 C-Atomen.  
15 Auch Ethylenterpolymere (wie z.B. Propylen oder Butylen und  $\alpha$ -Olefine mit 5 bis 12 C-Atomen) kommen in Frage. Ausserdem können auch mehrfach ungesättigte Verbindungen, wie Diene (z.B. 1,9-Dekadien) anwesend sein.

- Mit Vorteil kann man auch Mischungen aus diesen linearen Polyethylenen pfropfen oder Mischungen mit anderen Polyolefinen, wie beispielsweise Polypropylen, Ethylen/Propylen-Copolymeren, 20 Ethylen/Propylen-Terpolymeren, anderen Polyethylenen, Polybutadien oder Mischungen davon etc. Wenigstens sollten jedoch 5 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% und in besonders vorteilhafter Weise 30 Gew.-% der Mischung aus einem linearen Polyethylen mit niedriger Dichte bestehen.

- Die erfindungsgemäss in Frage kommenden linearen Polyethylene mit niedriger Dichte (LLDPE) und mit sehr geringer Dichte (VLDPE) und äußerst geringer Dichte (ULDPE) können nach bekannten Methoden 25 hergestellt werden, wie z.B. nach mit Übergangsmetallverbindungen katalysierten Verfahren, insbesondere unter Einsatz von Ziegler-Natta-Katalysatoren (vgl. beispielsweise die GB-A-1 235 062). Vorzugsweise ist ausser der Titanverbindung auch eine Vanadiumverbindung anwesend, und auch noch eine Halogenverbindung, insbesondere eine organische Halogenverbindung. Vorzugsweise wird ein Katalysator verwendet, der eine Titan-, Vanadium-, Organoaluminium-, organische Halogen- und Organomagnesiumverbindung enthält.  
30 Übliche Zusatzstoffe, wie Stabilisatoren, Gleitmittel etc., können in den Polymeren zugegen sein.

Für die erfindungsgemässen Zwecke hat sich ein Pfropfungsgrad von 0,2 bis 20 Gew.-% (Anteil an carboxylgruppenhaltigen Verbindungen), bezogen auf das Polyethylen, als günstig erwiesen, wobei insbesondere Pfropfungsgrade von 0,5 bis 15 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise von 1 bis 10 Gew.-%, in Frage kommen.

- 35 Die grösse der Teilchen des gepfropften Polymers ist vorzugsweise klein, das heisst  $< 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $< 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ , und  $> 0,001 \text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $> 0,005 \text{ }\mu\text{m}$ .

- Eine Methode zur Aufpfropfung von Styrol/Maleinsäureanhydrid auf Polymere mit aktiven oder labilen Wasserstoffatomen, wie Polyethylen, wird in der DE-A-2 108 749 beschrieben. Diese Methode besteht darin, bei Verwendung von Polyethylen ein Gemisch aus Styrol und Maleinsäureanhydrid mit dem 40 Polyethylen bei einer Temperatur oberhalb von etwa  $120^\circ\text{C}$  umzusetzen.

- Zur Herstellung der erfindungsgemässen, mit Styrol und Maleinsäureanhydrid gepfropften Polyethylene kann dieses Verfahren angewendet werden, das von dem Einsatz von Lösungsmitteln und radikalischen Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion abräht. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Verwendung eines Lösungsmittels, insbesondere eines polaren Lösungsmittels, wie eines Ketons, beispielsweise 45 Aceton, und/oder der Einsatz von radikalischen Initiatoren, wie Peroxiden und Azoverbindungen, sowohl die Aufpfropfungsgeschwindigkeit als auch den Aufpfropfungsgrad und den Umsetzungsgrad erhöhen.

Eine hohe Scherwirkung, die einen innigen Kontakt des aufzupfropfenden Materials bewirkt, ist in diesem Zusammenhang ebenfalls wesentlich.

- Die Erfindung betrifft demgemäss auch ein Verfahren zur Herstellung von gepfropften Polyethylenen 50 mit geringer Dichte durch Umsetzung der Polyethylene mit einer oder mehreren carboxylgruppenhaltigen Verbindungen und einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen, bei einer Temperatur oberhalb  $110^\circ\text{C}$  unter der Einwirkung von Scherkräften, in Anwesenheit eines Lösungsmittels und/oder eines radikalischen Katalysators sowie gegebenenfalls eines Antioxidationsmittels.

- In zweckmässiger Weise werden erfindungsgemäss die in Frage kommenden Polyethylene mit niedriger Dichte, entsprechend der bevorzugten Ausführungsform unter Einsatz von Styrol/Maleinsäureanhydrid, 55 insbesondere in einem Molverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2, in der Weise gepfropft, dass die Pfropfungsreaktion bei einer Temperatur von 110 bis  $200^\circ\text{C}$  in einer Vorrichtung, die eine starke Scherwirkung ausübt, um die Reaktanten innig miteinander zu vermischen, durchgeführt wird,

## EP 0 286 734 B1

wobei ein Lösungsmittel, wie Aceton, in einem Gewichtsverhältnis zu dem Pfpfmaterial von 5 : 1 bis 1 : 20, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 10, und ein radikalischer Katalysator, ausgewählt aus organischen Peroxiden, wie Dialkylperoxiden, Diarylperoxiden, Diacylperoxiden, organischen Persäuren, organischen Persäureestern, Alkylhydroperoxiden, Aralkylperoxiden, oder Azoverbindungen, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyethylen, verwendet werden. Vorzugsweise beträgt dabei die Verweilzeit in der Reaktionsvorrichtung 1 bis 15 Minuten. Vor dem Austreten aus der Reaktionsvorrichtung können in üblicher Weise das Lösungsmittel und etwa noch vorhandene Monomere entfernt werden, beispielsweise in einer Entgasungsvorrichtung, worauf das gepfropfte Polyethylen granuliert werden oder anderweitig verformt werden kann. In zweckmässiger Weise kann ihm ein Antioxidationsmittel zur Verhinderung einer Vernetzung zugesetzt werden, beispielsweise ein phenolisches oder thiophenolisches Antioxidationsmittel, wie Irganox 1076<sup>R</sup>, Irganox 1010<sup>R</sup> oder Di-tert.-butyl-p-cresol. Diese Antioxidationsmittel beeinflussen nicht die Pfpfung, verhindern jedoch eine unerwünschte Vernetzung.

Als Reaktionsvorrichtungen, in denen unter Einwirkung einer hohen Scherwirkung die eingesetzten Polyethylene mit dem (den) carboxylgruppenhaltigen Verbindung(en) und der (den) vinylaromatischen Verbindung(en) gepfropft werden können, kommen beispielsweise Brabender-Knetter und Ein- oder Zwei-Schnecken-Extruder, hinter denen ein oder mehrere statische Mischgeräte angebracht sein können, um die Verweilzeit zu verlängern, in Frage. In zweckmässiger Weise wird dabei das Polyethylen in eine derartige Vorrichtung eingeführt und aufgeschmolzen, worauf an der Stelle, an der aufgeschmolzenes Polyethylen vorliegt, eine Lösung der Pfpfverbindungen, die gegebenenfalls einen radikalischen Initiator und/oder ein Antioxidationsmittel enthält, zugeführt und innig mit der Schmelze unter Einwirkung hoher Scherkräfte zur Durchführung der Aufpfpfungsreaktion vermischt wird.

Die erfindungsgemässen gepfropften Polyethylene, die in zweckmässiger Weise Schmelzindices von 0,01 bis 50 g/10', gemessen nach der ASTM D-1238-E-Methode, besitzen, werden in Mengen von 10 bis 90, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für beispielsweise Polycarbonate, Polyacetale, vinylaromatische Polymere, Polyamide und Polyester verwendet. Sie können in an sich bekannter Weise mit den jeweiligen Polymeren in Extrudern vermischt werden.

Polycarbonate sind bekannt und können durch Umsetzung von Dihydroxy- oder Polyhydroxyverbindungen mit Phosgen oder Diestern von Carbonsäuren hergestellt werden. Besonders geeignete Dihydroxyverbindungen sind Dihydroxydiarylkane, beispielsweise solche, die Alkylgruppen oder Chlor- oder Bromatome in der o-Stellung bezüglich der Hydroxylgruppe aufweisen.

Die folgenden Verbindungen sind bevorzugte Dihydroxydiarylkane: 4,4'-Dihydroxy-2,2-diphenylpropan (Bisphenol A), Tetramethylbisphenol A, Tetrachlorbisphenol A, Tetrabrombisphenol A sowie Bis(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol. Neben den Polycarbonaten, die aus Dihydroxydiarylalkanen allein hergestellt werden können, können verzweigte Polycarbonate verwendet werden. Zur Herstellung von Polycarbonaten dieses Typs kann ein Teil der Dihydroxyverbindung durch eine Polyhydroxyverbindung ersetzt werden.

Die Polyacetale sind kristalline thermoplastische Harze. Beispiele für diese Polyacetale sind Formaldehydhomo- und -copolymere von Trioxan (d.h. dem Trimer von Formaldehyd) und einer kleinen Menge cyclischer Ether, wie Ethylenoxid und 1,3-Dioxan. Diese Polyacetale können allein oder in Mischung verwendet werden.

Die vinylaromatischen Polymere sind Homo- und Copolymere von vinylaromatischen Monomeren, wie Styrol, substituierten Styrolen, wie  $\alpha$ -Methylstyrol, wobei als Comonomere Butadien (SBR), Acrylnitril (SAN), Maleinsäureanhydrid (SMA), Butadien/Acrylnitril (ABS) etc. eingesetzt werden können.

Die Polyamide werden durch Polykondensation von aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Diaminen, wie Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3- oder 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(p-amino-cyclohexyl)methan sowie m- oder p-Xyloldiamin mit aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure, sowie durch Kondensation von Lactamen, wie  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\omega$ -Lauro lactam erhalten, wobei auch Copolyamide der vorstehend erwähnten Substanzen in Frage kommen. Diese Polyamide können allein oder in Mischung eingesetzt werden.

Typische Beispiele für die vorstehend erwähnten Polyamide sind Nylon 6, Nylon 4,6, Nylon 6,6, Nylon 610, Nylon 9, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 6/66, Nylon 66/610 sowie Nylon 6/11.

Die Polyester sind kristalline thermoplastische Harze, die aus Dihydroxyverbindungseinheiten, welche auf wenigstens eine Verbindung zurückgehen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Glycolen, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Neopentylglycol und Hexamethylenglycol, alicyclischen Glycolen, wie Cyclohexandimethanol, und aromatischen Dihydroxyverbindungen, wie Bisphenol, mit wenigstens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure, aliphatischen Dicarbonsäuren,

## EP 0 286 734 B1

wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Undecadicarbonsäure, sowie alicyclischen Dicarbonsäuren, wie Tetrahydroterephthalsäure, gebildet werden. Diese Polyester können mit einer kleinen Menge an Tri- oder Polyhydroxyverbindungen und Polycarbonsäuren, wie Triolen und Tricarbonsäuren, modifiziert werden, sofern die modifizierten Harze thermoplastisch sind. Diese Polyester können allein oder in Mischung verwendet werden.

Typische Beispiele für die vorstehend erwähnten Polyester sind Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyethylenisophthalat-terephthalat-Copolymere.

Der Hauptverwendungszweck des erfindungsgemässen gepfropften linearen Polyethylens mit niedriger Dichte besteht in seinem Einsatz als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für Polymere. Daneben können sie jedoch auch nach üblichen Methoden zu Formgegenständen verarbeitet werden, wie Filmen, Rohren, Fasern oder dergleichen, beispielsweise durch Schmelzextrusion, wobei in vorteilhafter Weise derselbe Extruder verwendet wird, in welchem die Pfropfung stattgefunden hat. Die erzeugten Filme können einschichtig oder mehrschichtig sein.

Eine weitere Verwendung der erfindungsgemässen gepfropften linearen Polyethylene mit niedriger Dichte besteht in ihrem Einsatz als Klebemittel oder Klebeschichten oder als Haftschichten zwischen Schichten aus anderen Materialien, wie anderen Polymeren (wie Polyolefinen), Metallen, Papier etc., d.h. sie können zur Herstellung von Mehrschichtenverbundstoffen verwendet werden, beispielsweise zum Verbinden von Polymer mit Polymer, Polymer mit Metall, sowie Glass, gewebten oder nicht gewebten Stoffen oder Matten, Papier oder dergleichen.

Eine weitere Verwendung besteht in dem Einsatz als Heissiegelschichten auf Substraten, wie anderen Polymeren, insbesondere Polyolefinen, wie Polyethylenen oder Polypropylenen oder dergleichen. Liegen Carboxylgruppen in den gepfropften linearen Polyethylenen mit niedriger Dichte vor, dann ist es in den meisten Fällen unnötig, die Polymerfilmoberflächen, auf welche die erfindungsgemässen gepfropften Polyethylene aufgebracht werden sollen, zur Verbesserung der Haftfähigkeit durch elektrische Entladungen oder durch Flammbehandlung zu präparieren oder einen Haftüberzug aufzubringen.

Die erfindungsgemässen Polyethylene können auch zu geschäumten Produkten unter Einsatz üblicher Schäumungsmittel verarbeitet werden.

Ausserdem lassen sich die erfindungsgemässen gepfropften linearen Polyethylene beispielsweise durch Schmelzspinnen oder Folienspaltung zu Fasern verarbeiten, welche zu gewebten oder nicht gewebten Strukturen verarbeitet werden können. Sowohl gewebte als auch nichtgewebte Strukturen können mit üblichen Papier- oder Textilüberzugs- und -druckmassen bedruckt werden.

Besonders gut eignen sich die erfindungsgemässen gepfropften linearen Polyethylene mit niedriger Dichte auch als Mittel zum Verträglichmachen an sich unverträglicher oder schlecht verträglicher Materialien. Zum Beispiel ist es möglich, Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen etc., mit Glas in verträglicher Weise zu vermischen, wenn wenigstens 5 Gew.-% und insbesondere wenigstens 10 Gew.-% des erfindungsgemässen Polyethylens in den Polyolefinen vorliegt. Es ist ferner auch möglich, polare und apolare Polymere unter Zusatz des erfindungsgemässen Polyethylens zu vermischen.

Die erfindungsgemässen gepfropften linearen Polyethylene mit geringer Dichte können auch als Komponenten von Mischungen oder Blends in Mengen von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, und in vorteilhafter Weise in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 15 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, verwendet werden. Die anderen Komponenten derartiger Mischungen können Kunststoffe sein, wie Polyolefine (Ethylen- und Propylen-homo- und -copolymere), vinylaromatische Homo- und Copolymere, gegebenenfalls mit beispielsweise carboxylgruppenhaltigen Monomeren, etc., sowie auch andere gepfropfte Polymere. Die anderen Komponenten können auch aus anderen Materialien als Polymeren bestehen, beispielsweise aus Glas, Talk, Russ, Metall, Holz, Papier etc. Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

Zur Durchführung dieses Beispiels wird ein verzweigtes LDPE ( $d = 918$ ; Schmelzindex (MI) = 8) verwendet.

Dieses Polyethylen wird mit einer 2 : 2 : 1-Mischung aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und Aceton in einem Schwabenthan-Einschneckenextruder, dem drei statische Kennics-Mischer nachgeschaltet sind, gepfropft.

Das Polyethylen wird in den Extruder, der auf einer Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$  gehalten wird und dessen Schnecke sich mit 150 UpM dreht, eingeführt. Dem Extruder wird an der Stelle, an welcher das Polyethylen geschmolzen ist, eine 2 : 2 : 1-Mischung aus Styrol (S)-Maleinsäureanhydrid (MA)-Aceton (Ac) zugeführt. Beim Durchwandern des Polyethylens und der S/MA/Ac-Mischung durch den Extruder sowie die auf einer

## EP 0 286 734 B1

Temperatur von 150°C gehaltenen statischen Mischer erfolgt die Aufpfropfung von Styrol/Maleinsäureanhydrid auf das Polyethylen. Die Verweilzeit betrug ungefähr 11 Minuten.

Die durchgesetzten Mengen an Polyethylen (PE), die eingesetzten Mengen an S/MA/Ac, die eingesetzten Mengen an Peroxid-Initiator sowie Stabilisierungsmittel, die dem in Granulatform dem Extruder zugeführten Polyethylen (PE) zuvor zugemischt worden sind, die Gewichtsprozentmengen an MA, die, bezogen auf das PE, eingesetzt werden, (es werden demgemäss auch die entsprechenden Styrolmengen eingesetzt, die Menge an gebundenem Styrol sind ebenfalls nicht aufgeführt), die Umsätze und die Schmelzindices der erhaltenen gepfropften Produkte gehen aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

TABELLE 1

Versuch Nr.	Durchsatz g/min	S/MA/Ac (2:2:1) ccm/min	MA Gew.-%	Peroxid Gew.-%	Stabilisierungsmittel, Irganox 1076 Gew.-%	gebundenes MA Gew.-%	Umsatz %	MI g/10'	Peroxidtyp
1	29	8	5	0,05	-	3,0	60	3,0	TRIG.C
2	62	6	4	-	0,1	0,7	18	6,1	-
3	62	6	4	0,05	0,1	2,7	67,5	3,6	TRIG.C
4	56	6	4,3	0,1	0,1	2,5	58	2,8	TRIG.C
5	48	6	5	0,15	0,1	2,6	52	2,1	TRIG.C
6	52	6	4,6	0,05	0,1	2,0	40	-	LUPr130
7	58	6	4,1	-	0,1	0,1	-	7,7	-
8	56	6	4,2	0,05	0,1	3,0	71	3,5	TRIG.C
9	52	6	4,6	0,1	0,1	2,4	52	2,8	TRIG.C
10	54	6	4,4	0,15	0,1	2,3	52	2,3	TRIG.C

TRIG.C = Trigonox C<sup>R</sup>;  
LUPr130 = Luperox 130<sup>R</sup>.

## Beispiel 2

Es wird in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet, wobei zur Durchführung der Versuche 1 und 2 ein VLDPE (d = 902, M.I. = 2,2) und der Versuche 3 bis 20 ein ULDPE (d = 900, M.I. = 2,2) verwendet wird. Als Peroxid wird Trigonox C<sup>R</sup> eingesetzt.

Die Einzelheiten dieses Versuchs sowie die erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle 2 hervor.

## EP 0 286 734 B1

TABELLE 2

Versuch Nr.	Durchsatz g/min	S/MA/Ac (2:2:1) ccm/min	MA Gew.-%	Peroxid Gew.-%	Stabilisator, Irganox 1076 Gew.-%	gebundenes MA Gew.-%	Umsatz %	MI g/10 min
1	37	4,4	4,8	0,15	-	1,6	33	0,06
2	38	4,4	4,6	0,15	-	1,7	22	0,04
3	40	4,8	4,8	0,15	-	1,7	35	0,04
4	32	3,3	4	0,05	0,05	1,2	30	0,6
5	40	4	4	0,05	0,1	1,6	36	0,7
6	41	4,5	4,3	0,05	0,1	1,4	33	0,6
7	43	4,5	4,2	0,05	0,15	1,4	34	0,6
8	45	4,5	4	0,05	0,2	1,0	25	0,5
9	40	4	4	0,1	0,2	1,3	33	0,2
10	36	3,5	4	0,05	0,05	1,0	25	0,5
11	33	3,5	4,2	0,1	0,05	1,6	38	0,2
12	31	3	4	0,15	0,05	1,5	38	0,1
13	39	4	4	0,05	0,1	0,8	20	0,1
14	38	4	4,1	0,1	0,1	1,3	32,5	0,4
15	40	4	4	0,15	0,1	1,7	42	0,2
16	45	4,5	4	0,05	0,15	1,3	29	0,9
17	45	4,5	4	0,1	0,15	1,4	35	0,3
18	41	4	4	0,15	0,15	1,8	38	0,1
19	45	4,5	4	0,05	0,2	1,6	40	0,9
20	43	4,5	4	0,1	0,2	1,4	35	0,4

## 30 Beispiel 3

Als Polyethylen wird ein LDPE ( $d = 918$ ,  $MI = 8$ ) eingesetzt. Die Pfröpfungsreaktion erfolgt in einem Zweischnellenextruder (WPZSK 42 D) bei den in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Temperaturen. Zur Durchführung der Versuche 1 bis 7 wird das MA dem PE vor der Einführung in den Extruder zugemischt, während das Styrol in einer Menge von 5 %, bezogen auf das PE, in den Extruder eingespritzt wird.

Zur Durchführung der Versuche 8 bis 14 wird eine Mischung aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und Aceton (2 : 2 : 1, Gewichtsverhältnis) in den Extruder eingeführt. Trigonox C<sup>R</sup> wird als Peroxidkatalysator eingesetzt.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Versuchsbedingungen sowie die Schmelzindices der erhaltenen gepfropften PE zusammengefasst.



## EP 0 286 734 B1

TABELLE 3

Versuch Nr.	Durchsatz g/min	UpM	Temp. °C	S/MA/Ac ccm/min	MA Gew.-%	Peroxid Gew.-%	Stabilisator, Irganox 1076 Gew.-%	gebundenes MA Gew.-%	Umsatz %	MI g/10'
1	50	250	150	-	5	0,1	0,05	2,0	40	5,1
2	50	150	150	-	5	0,1	0,05	2,1	42	4,0
3	50	250	170	-	5	0,1	0,05	5,0	100	4,4
4	50	150	170	-	5	0,1	0,05	2,5	50	3,2
5	50	100	170	-	5	0,1	0,05	2,5	50	4,4
6	50	250	170	-	5	0,1	0,1	3,3	66	1,5
7	50	150	170	-	5	0,1	0,1	2,7	54	2,6
8	48	250	150	5	4	0,05	0,05	3,7	92	3,6
9	48	250	150	6,5	5,4	0,05	0,05	5,5	100	3,0
10	48	250	150	7	6	0,075	0,05	5,6	93	2,6
11	48	250	150	6	5	0,075	0,05	4,8	96	2,7
12	48	250	170	6	5	0,075	0,05	4,9	100	2,7
13	48	250	150	6	5	0,025	-	4,7	100	3,9
14	48	250	150	7	6	0,025	-	6,1	100	3,6

## Beispiel 4

Zur Durchführung der Versuche 1-6 dieses Beispiels werden LDPE (d = 918; MI = 8) und zur Durchführung der Versuche 7-9 ULDPE (d = 900; MI = 2,2) verwendet und es wird der in Beispiel 3 beschriebene Zweischnellenextruder eingesetzt und Trigonox C als Peroxidkatalysator eingesetzt.

Einzelheiten der durchgeführten Versuche 1-9 sowie die Schmelzindices der erhaltenen gepfropften Polyethylene gehen aus der folgenden Tabelle 4 hervor.

TABELLE 4

Versuch Nr.	Durchsatz g/min	UpM	Temp. °C	S/MA/Ac (2:2:1) ccm/min	MA Gew.-%	Peroxid Gew.-%	Stabilisator, Irganox 1076 Gew.-%	gebundenes MA Gew.-%	Umsatz %	MI g/10'
1	50	250	150	7	6,3	0,075	0,05	6,2	98	2,8
2	104	250	150	14	6,4	0,075	0,05	6,3	99	2,8
3	50	250	170	7	7,6	0,075	0,05	7,4	97	2,3
4	102	250	170	14	5,9	0,075	0,05	5,8	98	2,7
5	50	250	170	7	7,5	0,025	-	7,1	95	3,0
6	52	250	150	7	6,8	0,025	-	6,7	96	3,3
7	52	250	190	7	5,4	0,05	0,05	5,4	100	0,4
8	52	250	190	7	5,4	0,05	0,1	4,8	89	0,5
9	52	100	190	7	5,4	0,05	0,05	5,1	94	0,4

## Beispiel 5

Zur Durchführung dieses Beispiels wird ein ULDPE (d = 900; MI = 2,2) eingesetzt. Es wird der in Beispiel 3 verwendete Zweischnellenextruder eingesetzt und auch die dort beschriebene Arbeitsweise eingehalten. Die Temperatur des Extruders beträgt 190°C und als Peroxidkatalysator wird Trigonox C verwendet.

Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 5 hervor.

## EP 0 286 734 B1

TABELLE 5

Versuch Nr.	Durchsatz g/min	UpM	S/MA/Ac (2:2:1) ccm/min	MA Gew.-%	Peroxid Gew.-%	Stabilisator, Irganox 1076 Gew.-%	gebundenes MA Gew.-%	Umsatz %	MI g/10'
1	50	250	7	5,6	-	-	5,6	100	1,6
2	50	100	7	5,6	-	-	4,2	75	1,9
3	50	250	7	5,6	0,025	-	5,1	91	0,7
4	50	100	7	5,6	0,025	-	5,3	95	0,7
5	96	250	14	5,6	0,025	-	5,6	100	0,4
6	50	250	7	5,6	0,025	0,013	4,6	82	0,6
7	100	250	14	5,6	0,025	0,013	5,7	100	0,4
8	100	250	14	5,6	-	-	4,5	80	1,7

Die folgenden Beispiele 6 bis 13 erläutern die Anwendung der erfindungsgemässen gepfropften linearen Polyethylene zur Schlagfestigkeitsmodifizierung von thermoplastischen Polyamiden.

Es werden folgende Eigenschaften der schlagfestigkeitsmodifizierten Polyamide ermittelt:

- Izod-Schlagfestigkeit (gemessen nach ISO 180)
- E-Modul (gemessen nach ASTM-D-790)
- Formbeständigkeit (gemessen nach ISO R 527-1)
- Maximale Biegefestigkeit (gemessen nach ISO R 527-1)
- Bruchfestigkeit (gemessen nach ASTM-D-790)
- Dehnung (gemessen nach ASTM-D-790)

Es werden möglichst hohe Werte dieser Eigenschaften angestrebt.

## Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von gemäss Beispiel 1 mit S/MA gepfropftem LDPE (d = 918; MI = 8) und zum Beispiel von gemäss Beispiel 2 mit S/MA gepfropftem VLDPE (d = 902; MI = 2,2) mit Polyamid 6, Polyamid 6,6 und Polyamid 4,6. Das Mischungsverhältnis Polyamid/gepfropftes PE beträgt 80/20. Das Vermischen erfolgt in einem Zweischnellenextruder bei einer Temperatur von 240°C beim Einsatz von Polyamid 6, 275°C beim Einsatz von Polyamid 6,6 bzw. 310°C beim Einsatz von Polyamid 4,6.

Der folgenden Tabelle 6 sind die Eigenschaften der modifizierten Polyamide zu entnehmen.

TABELLE 6

Versuch Nr.	PE			IZOD (KJ/m <sup>2</sup> )			Formbeständigkeit °C	Polyamid
	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'	23°C	-30°C	-40°C		
1	LDPE	3,0	3,5	118	13,1	12,8	57,8	PA 6
2	LDPE	1,8	3,7	105	10,7	9,5	59,6	PA 6
3	VLDPE	1,6	0,05	108	17,2	15	59,3	PA 6
4	VLDPE	1,7	0,04	117	18,8	18,1	61,3	PA 6
5	LDPE	3,0	3,5	11,2	8,1	6,6	71,8	PA 6,6
6	LDPE	1,8	3,7	9,9	6,2	5,5	74,3	PA 6,6
7	VLDPE	1,6	0,05	82,5	12,8	12,1	69,6	PA 6,6
8	VLDPE	1,7	0,04	89	13,8	11,1	71,9	PA 6,6
9	LDPE	3,0	3,5	76,1	11,3	12,1	84,9	PA 4,6
10	LDPE	1,8	3,7	29	12,7	11,7	83,2	PA 4,6
11	VLDPE	1,6	0,05	124	36,9	28,6	85,4	PA 4,6
12	VLDPE	1,7	0,04	123	41,9	25,4	84,5	PA 4,6

**EP 0 286 734 B1****Beispiel 7**

Zur Durchführung dieses Beispiels werden die in Beispiel 6 beschriebenen Bedingungen eingehalten, wobei in diesem Falle die Mischungsverhältnisse von Polyamid 6 und gefropftem PE variiert werden.

Nähere Einzelheiten sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

**TABELLE 7**

Versuch Nr.	PE			PA 6/PE	IZOD (KJ/m <sup>2</sup> )			E-MOD N/mm <sup>2</sup>
	gefropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'		23°C	-30°C	-40°C	
1	LDPE	3,0	3,5	85/15	85,8	12,3	10,3	2500
2	LDPE	3,0	3,5	80/20	99,2	12,9	11,8	2360
3	LDPE	3,0	3,5	75/25	90,1	9,3	9,5	2190
4	LDPE	3,0	3,5	70/30	6,5	3,9	3,7	1650
5	LDPE	1,8	3,7	85/15	84,9	11,4	10,1	2500
6	LDPE	1,8	3,7	80/20	96,2	10,7	10,2	2380
7	LDPE	1,8	3,7	75/25	58,3	9,7	8,0	2190
8	LDPE	1,8	3,7	70/30	7,2	5,2	5,1	1770
9	VLDPE	1,6	0,05	85/15	69,9	14,2	12,6	2200
10	VLDPE	1,6	0,05	80/20	105	18,3	17,7	2050
11	VLDPE	1,6	0,05	75/25	125	26,8	20,9	1910
12	VLDPE	1,6	0,05	70/30	112	83,7	30,6	1740
13	VLDPE	1,7	0,04	85/15	80,3	17,2	14,2	2210
14	VLDPE	1,7	0,04	80/20	109	20,5	17,5	2015
15	VLDPE	1,7	0,04	75/25	123	56,6	26,0	1865
16	VLDPE	1,7	0,04	70/30	121	91,9	30,5	1700

**Beispiel 8**

Dieses Beispiel zeigt das Vermischen von gemäss Beispiel 2 mit S/MA gefropftem VLDPE (d = 902; MI = 2,2) und ULDPE (d = 900; MI = 2,2) mit Nylon 6 (PA 6).

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften der erhaltenen Produkte gehen aus der Tabelle 8 hervor.

## EP 0 286 734 B1

TABELLE 8

Versuch Nr.	PE			PA/PE	IZOD (KJ/m <sup>2</sup> )			E-MOD N/mm <sup>2</sup>	maximale Biegefestigkeit N/mm <sup>2</sup>
	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'		23°C	-30°C	-40°C		
1	-	-	-	100/0	5,4	4,2	4,1	2075	86,9
2	VLDPE	1,8	0,04	80/20	98,7	18,8	15,7	1900	77,6
3	VLDPE	1,8	0,04	60/40	> 100	19,3	16,9	1260	52,4
4	VLDPE	1,8	0,04	50/50	90	15,4	8,8	990	41,2
5	VLDPE	1,8	0,04	40/60	85	8,4	4,8	720	29,9
6	ULDPE	1,2	0,55	80/20	116	18,0	15,0	2020	81,8
7	ULDPE	1,2	0,55	70/30	122	20,1	15,8	1750	71,3
8	ULDPE	1,2	0,55	60/40	114	14,7	12,2	1330	54,2
9	ULDPE	1,2	0,55	50/50	110	17,0	14,3	980	40,8
10	ULDPE	1,2	0,55	40/60	95	22,7	16,0	780	32,1
11	ULDPE	1,5	0,50	80/20	122	17,4	13,8	2130	85,3
12	ULDPE	1,5	0,50	70/30	124	18,5	15,2	1785	73,0
13	ULDPE	1,5	0,50	60/40	107	13,5	11,1	1340	54,3
14	ULDPE	1,5	0,50	50/50	95	15,0	12,5	1000	40,4
15	ULDPE	1,5	0,50	40/60	80	20,9	15,5	750	31,3
16	ULDPE	0	2,2	80/20	20,6	7,5	7,2	2200	91,7

## Beispiel 9

Dieses Beispiel zeigt das Vermischen von ULDPE (d = 900; MI = 2,2), gepfropft mit S/MA gemäss Beispiel 2, mit Nylon 6,6.

Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 9 hervor.

TABELLE 9

Versuch Nr.	PE			PA/PE	IZOD (KJ/m <sup>2</sup> )			E-MOD N/mm <sup>2</sup>	maximale Biegefestigkeit N/mm <sup>2</sup>
	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'		23°C	-30°C	-40°C		
1	-	-	-	100/0	4,6	4,2	3,9	2150	89,2
2	ULDPE	1,2	0,55	80/20	84,0	12,8	11,6	2140	89,5
3	ULDPE	1,2	0,55	70/30	103	17,1	12,8	1830	75,7
4	ULDPE	1,2	0,55	60/40	102	16,0	12,7	1410	59,8
5	ULDPE	1,2	0,55	50/50	85,3	16,5	13,8	990	41,9
6	ULDPE	1,2	0,55	40/60	68,4	16,2	12,3	600	25,6
7	ULDPE	1,5	0,50	80/20	79,3	14,9	12,2	2140	88,5
8	ULDPE	1,5	0,50	70/30	80,6	15,2	12,4	1855	76,5
9	ULDPE	1,5	0,50	60/40	72,1	13,4	11,3	1410	59,9
10	ULDPE	1,5	0,50	50/50	62,1	11,7	9,2	1010	41,6
11	ULDPE	1,5	0,40	40/60	64,2	14,7	11,1	630	27,4

## Beispiel 10

Dieses Beispiel zeigt das Vermischen von ULDPE (d = 900; MI = 2,2) gepfropft mit S/MA gemäss

**EP 0 286 734 B1**

Beispiel 4, mit Nylon 6.

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften der erhaltenen Produkte gehen aus der folgenden Tabelle 10 hervor.

TABELLE 10

Versuch Nr.	gebundenes MA Gew.-%	MI 9/10'	PA/PE	IZOD (KJ/m <sup>2</sup> )		
				23°C	-30°C	-40°C
1	4,5	1,0	80/20	≥ 100	17,0	14,5
2	4,5	1,0	70/30	≥ 100	16,9	13,8
3	4,5	1,0	60/40	109,7	14,9	11,5
4	4,5	1,0	50/50	87,1	12,8	10,5
5	4,5	1,0	40/60	74,8	14,2	8,9
6	4,9	0,9	80/20	≥ 100	16,2	12,9
7	4,9	0,9	70/30	≥ 100	17,2	12,6
8	4,9	0,9	60/40	112,9	13,9	10,3
9	4,9	0,9	50/50	93,3	12,7	10,9
10	4,9	0,9	40/60	77,5	13,3	11,6
11	5,8	0,8	80/20	≥ 100	20,6	14,8
12	5,8	0,8	70/30	≥ 100	18,6	13,5
13	5,8	0,8	60/40	98,6	17,7	12,1
14	5,8	0,8	50/50	98,1	14,0	11,3
15	5,8	0,8	40/60	84,6	18,5	14,7

Beispiel 11

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von LDPE (d = 918; MI = 8) und zum Beispiel von VLDPE (d = 902; MI = 2,2) und Mischungen mit dem LDPE, jeweils gepropft mit S/MA gemäss den Beispielen 3 und 4, mit Nylon 6.

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften des modifizierten Nylons gehen aus der folgenden Tabelle 11 hervor.

## EP 0 286 734 B1

TABELLE 11

Versuch Nr.	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'	PA/PE	23°C	0°C	IZOD (KJ/m <sup>2</sup> ) -10°C	-30°C	-40°C	Form- bestän- digkeit µC	E-MOD N/mm <sup>2</sup>	max. Biege- festig- keit N/mm <sup>2</sup>	Bruch- festig- keit N/mm <sup>2</sup>	Deh- nung %
1	LDPE	5,15	3,56	80/20	> 100	18,8	16,6	11,4	12,1	65,2	2280	91,7	50,5	46
2	LDPE	5,15	3,56	70/30	59,9	8,8	-	-	-	68,1	1890	76,7	27,8	9
3	LDPE	5,15	3,56	60/40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	LDPE	5,15	3,56	50/50	-	-	-	-	-	-	-	-	20,5	6
5	LDPE	5,15	3,56	40/60	-	-	-	-	-	-	-	-	15,4	9
6	ULDPE	4,4	0,45	80/20	> 100	> 100	89,6	-	25,3	61,1	2150	86,2	57,5	86
7	ULDPE	4,4	0,45	70/30	> 100	> 100	> 100	-	27,9	61,8	1880	74,5	65,4	151
8	ULDPE	4,4	0,45	60/40	> 100	> 100	98,3	23,3	21,6	59,8	1440	57,7	54,2	217
9	ULDPE	4,4	0,45	50/50	93,9	85,8	93,5	21,8	18	62,0	1060	42,7	45,7	188
10	ULDPE	4,4	0,45	40/60	73,6	75,2	82,8	85,3	29,6	59,4	730	30	35,2	182
11	LDPE/ ULDPE	5,5/ 4,4	3,56/ 4,4	80/ 13,3/ 6,7	> 100	94,3	72,9	22,9	15,9	65,8	2250	89,9	55,4	43
12	LDPE/ ULDPE	5,5/ 4,4	3,56/ 4,4	80/ 10/10	> 100	94,4	79,2	21,9	14,9	60,7	2250	90,1	57,3	72
13	LDPE/ ULDPE	5,5/ 4,4	3,56/ 4,4	80/ 6,7/ 13,3	> 100	99,7	87,6	26,7	16,1	62,3	2210	87,1	55,6	60

## Beispiel 12

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von LDPE (d = 918; MI = 8) und zum Beispiel von ULDPE (d = 900; MI = 2,2) und Mischungen mit dem LDPE, jeweils gepfropft mit S/MA gemäss den

EP 0 286 734 B1

Beispielen 3 und 4 mit Nylon 6,6.

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften des modifizierten Nylons gehen aus der folgenden Tabelle 12 hervor.

TABELLE 12

Versuch Nr.	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10"	PA/PE	23°C	0°C	IZOD (KJ/m <sup>2</sup> ) -10°C	-30°C	-40°C	Form- bestän- digkeit %	E-MOD N/mm <sup>2</sup>	max. Biege- festig- keit N/mm <sup>2</sup>	Bruch- festig- keit N/mm <sup>2</sup>	Deh- nung %
1	LDPE	5,15	3,56	80/20	10,9	9	-	-	-	83,8	2250	93,8	54,5	14
2	LDPE	5,15	3,56	70/30	12,7	10,4	7,7	7,5	-	76,0	1950	81	49,3	26
3	LDPE	5,15	3,56	60/40	4,2	-	-	-	-	70,2	1510	62,4	41,8	11
4	LDPE	5,15	3,56	50/50	-	-	-	-	-	-	-	-	21,6	7
5	LDPE	5,15	3,56	40/60	-	-	-	-	-	-	-	-	14,1	8
6	ULDPE	4,4	3,56	80/20	67,2	43,8	17,1	14,1	10,7	78,0	2140	89,7	49,5	20
7	ULDPE	4,4	3,56	70/30	93,2	84,3	73,2	22,4	14,5	78,1	1730	70,5	44,7	34
8	ULDPE	4,4	3,56	60/40	96,2	82,1	26,9	20,5	15,7	61,4	1390	56,8	39,5	64
9	ULDPE	4,4	3,56	50/50	91,0	80,3	28,2	16,9	15,7	68,2	1010	42	31,2	88
10	ULDPE	4,4	3,56	40/60	-	-	-	-	-	-	-	-	20	66
11	LDPE/ ULDPE	5,15 /4,4	3,56 /4,4	80/ 13,3/6,7	48,6	12,9	10,9	9,2	8,7	79,5	2190	91,6	51,3	17
12	LDPE/ ULDPE	5,15 /4,4	3,56 /4,4	80/ 10/10	54,6	13,6	13,2	9,6	7,6	81,3	2200	91,3	49,4	18
13	LDPE/ ULDPE	5,15 /4,4	3,56 /4,4	80/ 6,7/13,3	63,2	14,7	14,1	10,1	10,7	81,4	2160	89,7	51,2	17

## EP 0 286 734 B1

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von LDPE ( $d = 918$ ;  $MI = 8$ ) und zum Beispiel von VLDPE ( $d = 902$ ;  $MI = 2,2$ ) und Mischungen mit dem LDPE, jeweils getropft mit S/MA gemäss den Beispielen 3 und 4 mit Nylon 4,6.

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften des modifizierten Nylons gehen aus der folgenden Tabelle 13 hervor.

TABELLE 13

Versuch Nr.	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'	PA/PE	23°C	IZOD 0°C	IZOD -10°C	IZOD -30°C	-40°C	Formbeständigkeit %	E-MOD N/mm <sup>2</sup>	max. Biegefestigkeit	Bruchfestigkeit N/mm <sup>2</sup>	Dehnung %	Ziehprobe
1	LDPE	5,15	3,56	80/20	19,8	15,3	13	9,6	9,1	84,6	2200	94,5	75	33	
2	LDPE	5,15	3,56	75/25	19,0	14,2	10,8	9,4	8,3	85,3	2030	86,8	71,8	35	
3	LDPE	5,15	3,56	70/30	13,7	11,7	9,6	7,8	-	86,3	1880	80,0	63,4	20	
4	VLDPE	4,4	0,45	80/20	> 100	94	90,1	34,7	25,6	86,3	2070	91,1	71	42	
5	VLDPE	4,4	0,45	75/25	93,5	85,9	84,4	36,1	29,2	86,9	1790	77,9	65,3	44	
6	VLDPE	4,4	0,45	70/30	93,4	88,7	81,5	35,7	29,4	87,1	1820	79,1	65	41	
7	LDPE/	5,15/	3,56/	80/	24,3	19,7	15,9	12,6	12,7	89,7	2200	97,7	72	30	
8	VLDPE/	4,4/	0,45/	13,3/6,7	73,8	31,7	28,8	17,5	17,7	89,0	2050	90,6	70,7	36	
9	LDPE/	5,15/	3,56/	10/10	75,1	34,3	29	25	16,3	89,0	2050	90,2	70,4	36	
	VLDPE/	4,4/	0,45/	6,7/13,3											



**EP 0 286 734 B1****Beispiel 14, Fig. 1 und Fig. 2**

Dieses Beispiel zeigt Aufnahmen der Mischungen gemäss Beispiel 7, Versuch Nr. 2 (zum Vergleich), Fig. 1, 8500 x vergrössert, und Beispiel 7, Versuch Nr. 10, (zum Beispiel), Fig. 2, 6800 x vergrössert. Zum  
 5 Zweck dieser Aufnahmen ist die S/MA-LDPE-PA-Mischung bzw. S/MA-VLDPE-PA-Mischung mit Sauerstoff-plasma geätzt worden. Diese Aufnahmen zeigen deutlich dass die gefropften LDPE-Teilchen grösser (bis 0,6  $\mu\text{m}$ ) als die gefropften VLDPE-Teilchen (bis 0,07  $\mu\text{m}$ ) sind.

**Beispiel 15**

10

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von handelsüblichen Schlagfestigkeitsmodifizierungsmitteln und zum Beispiel von gemäss Beispiel 4 mit S/MA gefropftem VLDPE ( $d = 902$ ;  $MI = 2,2$ ) mit Polyethylenterephthalat (Arnite A 104-900). Tabelle 14.

15

**TABELLE 14**

Versuch Nr.	Schl. f. mod.-mittel	PET/mod. (Gew.)	Izod 23°C KJ/m <sup>2</sup>
1	-	100/0	4
2	Polybond 1016 <sup>R</sup>	80/20	5,5
3	Polybond 1016 <sup>R</sup>	70/30	5,2
4	Hytrel 4056 <sup>R</sup>	80/20	6,8
5	Hytrel 4056 <sup>R</sup>	70/30	8,3
6	Paraloid 334 <sup>R</sup>	80/20	9,2
7	Paraloid 334 <sup>R</sup>	70/30	8,9
8	SMA-VLDPE	80/20	10,7
9	SMA-VLDPE	70/30	11,9

30

**Patentansprüche**

1. Gefropftes lineares Polyethylen mit einer Dichte unter 940 kg/m<sup>3</sup>, ausgenommen Ethylen- $\alpha$ -Olefin- und Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Dien-Kautschuke, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylen mit einer oder mehreren carboxylgruppenhaltigen Verbindungen und einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen gefropft ist.
2. Polyethylen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die carboxylgruppenhaltige Verbindung Maleinsäureanhydrid ist.
3. Polyethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die vinylaromatische Verbindung Styrol ist.
4. Polyethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der vinylaromatischen Verbindung(en) zu der (den) carboxylgruppenhaltigen Verbindung(en) 5 : 1 bis 1 : 5 beträgt.
5. Polyethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an carboxylhaltiger(n) Verbindung(en) 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polyethylen, beträgt.
6. Polyethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte des linearen Polyethylens  $\leq 910$  kg/m<sup>3</sup> ist.
7. Polyethylen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte des linearen Polyethylens  $\leq 900$  kg/m<sup>3</sup> ist.
8. Mischung von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, eines gefropften linearen Polyethylens gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, mit 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer

**EP 0 286 734 B1**

mineralischer Füllstoffe und/oder anderer Kunststoffe.

9. Verfahren zur Herstellung von gepropftem Polyethylen mit einer Dichte unter  $940 \text{ kg/m}^3$  durch Umsetzung des Polyethylens mit einer oder mehreren carboxylgruppenhaltigen Verbindungen und einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen bei einer Temperatur oberhalb  $110^\circ\text{C}$  unter der Einwirkung von Scherkräften in Anwesenheit eines Lösungsmittels und/oder eines Radikalinitiators sowie gegebenenfalls eines Antioxidationsmittels.
10. Verwendung eines Polyethylens oder einer Mischung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel oder als Komponente eines derartigen Mittels.
11. Verwendung eines Polyethylens oder einer Mischung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 als Klebemittel oder Klebeschicht oder als Komponente eines derartigen Mittels oder einer derartigen Schicht.
12. Verwendung eines Polyethylens oder einer Mischung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 als Heissriegelschicht oder als Komponente einer derartigen Schicht.
13. Verwendung eines Polyethylens oder einer Mischung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 als Haftschrift in einem Mehrschichtfilm oder als Komponente einer derartigen Haftschrift.
14. Verwendung des Polyethylens gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 oder einer Mischung gemäss Anspruch 8 zur Erhöhung der Verträglichkeit von an sich unverträglicher oder schlecht verträglicher Materialien.
15. Verwendung eines Polyethylens oder einer Mischung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 als Haftverbesserungsmittel von Polymeren und Füllstoffen oder als Komponente eines derartigen Mittels.

**Claims**

1. Graft polymer of a linear polyethylene of density below  $940 \text{ kg/m}^3$ , excepting ethylene- $\alpha$ -olefin and ethylene- $\alpha$ -olefin-diene rubbers, characterized in that the polyethylene is grafted with one or several carboxyl-group-containing compounds and one or several vinylaromatic compounds.
2. Polyethylene according to Claim 1, characterized in that the carboxyl-group-containing compound is maleic anhydride.
3. Polyethylene according to one of Claims 1 to 2, characterized in that the vinylaromatic compound is styrene.
4. Polyethylene according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the molar ratio of the vinylaromatic compound(s) to the carboxyl-group-containing compound(s) is 5:1 to 1:5.
5. Polyethylene according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the amount of carboxyl-group-containing compound(s) is 0.2 to 20 wt.%, relative to the polyethylene.
6. Polyethylene according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the density of the linear polyethylene is  $\leq 910 \text{ kg/m}^3$ .
7. Polyethylene according to Claim 6, characterized in that the density of the linear polyethylene is  $\leq 900 \text{ kg/m}^3$ .
8. Mixture of 5 to 95 wt.%, relative to the whole mixture, of a graft linear polyethylene according to one of Claims 1 to 7 with 5 to 95 wt.% of one or several mineral fillers and/or other plastics.
9. Process for the production of a graft polyethylene of density below  $940 \text{ kg/m}^3$  by reaction of the polyethylene with one or several carboxyl-group containing compounds and one or several vinylaromatic compounds at a temperature above  $110^\circ\text{C}$  under the effect of shearing forces, in

**EP 0 286 734 B1**

presence of a solvent and/or a radical initiator and optionally an antioxidant.

10. Use of a polyethylene or a mixture according to one of Claims 1 to 8 as an impact strength modifier or as component of such an agent.
- 5 11. Use of a polyethylene or a mixture according to one of Claims 1 to 8 as an adhesive or adhesive film or as a component of such an adhesive or of such a film.
12. Use of a polyethylene or a mixture according to one of Claims 1 to 8 as a hot sealing film or as a component of such a film.
- 10 13. Use of a polyethylene or a mixture according to one of Claims 1 to 8 as a bonding layer in a multilayer film or as a component of such a bonding layer.
14. Use of the polyethylene according to one of Claims 1 to 7 or a mixture according to Claim 8 for increasing the compatibility of materials which in themselves are incompatible or poorly compatible.
- 15 15. Use of a polyethylene or a mixture according to one of Claims 1 to 8 as an improver of the adhesion of polymers and fillers or as a component of such an agent.
- 20

**Revendications**

1. Polyéthylène linéaire greffé avec une densité inférieure à 940 kg/m<sup>3</sup>, sauf les caoutchoucs éthylène- $\alpha$ -oléfine et éthylène- $\alpha$ -oléfine-diène, caractérisé en ce qu'on greffe le polyéthylène avec un ou plusieurs composés comprenant des groupes carboxyles et un ou plusieurs composés vinyларomatiques.
- 25 2. Polyéthylène selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé contenant des groupes carboxyles est l'anhydride maléique.
- 30 3. Polyéthylène selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le composé vinyларomatique est le styrène.
4. Polyéthylène selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la proportion molaire de(s) composé(s) vinyларomatique(s) au(x) composé(s) contenant des groupes carboxyles est de 5 : 1 à 1 : 5.
- 35 5. Polyéthylène selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité de composé(s) contenant des carboxyles est de 0,2 à 20% poids par rapport au polyéthylène.
6. Polyéthylène selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la densité du polyéthylène linéaire est  $\leq$  910 kg/m<sup>3</sup>.
- 40 7. Polyéthylène selon la revendication 6, caractérisé en ce que la densité du polyéthylène linéaire est  $\leq$  900 kg/m<sup>3</sup>.
- 45 8. Mélange de 5 à 95% pds, par rapport au mélange total, d'un polyéthylène linéaire selon l'une des revendications 1 à 7, avec 5 à 95% pds d'une ou plusieurs charges minérales et/ou d'autres matières plastiques.
- 50 9. Procédé de fabrication de polyéthylène greffé avec une densité inférieure à 940 kg/m<sup>3</sup> par réaction du polyéthylène avec un ou plusieurs composé(s) contenant des groupes carboxyles et un ou plusieurs composés vinyларomatiques à une température supérieure à 110°C sous l'effet de forces de cisaillement en présence d'un solvant et/ou d'un initiateur radicalaire ainsi que le cas échéant d'un antioxydant.
- 55 10. Utilisation d'un polyéthylène ou d'un mélange selon l'une des revendications 1 à 8 comme agent modifiant la résistance au choc ou comme composant d'un tel matériau.
11. Utilisation d'un polyéthylène ou d'un mélange selon l'une des revendications 1 à 8 comme adhésif ou

**EP 0 286 734 B1**

comme couche de colle ou comme composant d'un tel moyen ou d'une telle couche.

12. Utilisation d'un polyéthylène ou d'un mélange selon l'une des revendications 1 à 8 comme couche adhésive thermofusible ou comme composant d'une telle couche.

5

13. Utilisation d'un polyéthylène ou d'un mélange selon l'une des revendications 1 à 8 comme couche adhésive dans un film multicouche ou comme composant d'une telle couche adhésive.

14. Utilisation du polyéthylène selon l'une des revendications 1 à 7 ou d'un mélange selon la revendication 8 pour augmenter la compatibilité de matériaux incompatibles en soi ou peu compatibles.

10

15. Utilisation d'un polyéthylène ou d'un mélange selon l'une des revendications 1 à 8 comme agent améliorant l'adhérence de polymères et de charges ou comme composant d'un tel agent.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 0 286 734 B1

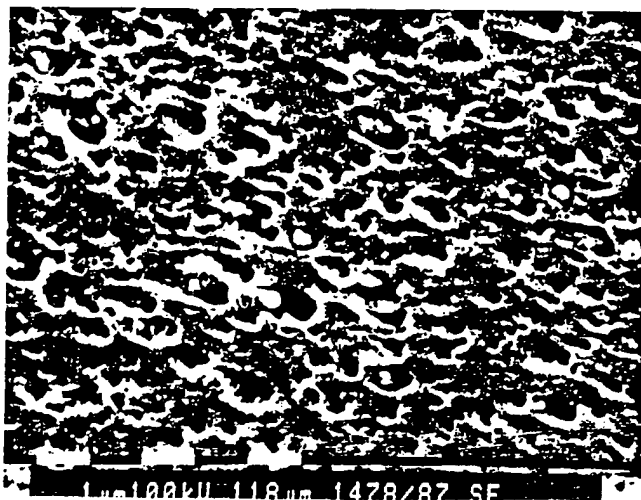


FIG 1

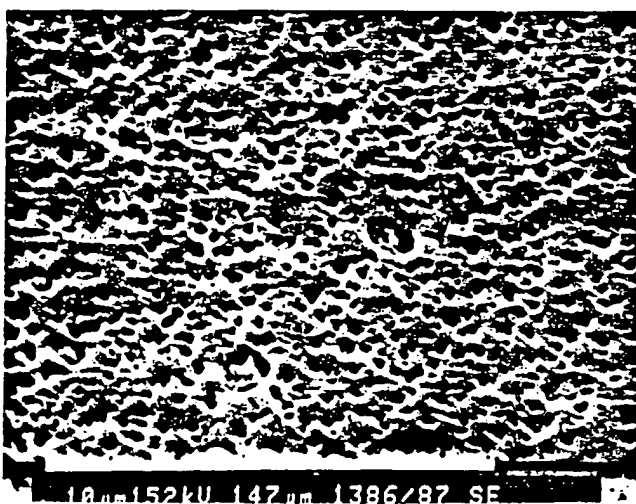


FIG 2